

布渣叶的化学成分研究

胡 婷, 李 军*, 屠鹏飞*

北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100191

摘 要: 目的 研究布渣叶 *Microcos paniculata* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、大孔树脂等柱色谱及制备液相色谱等方法进行分离纯化, 根据化合物的理化性质、波谱数据等鉴定结构。结果 从布渣叶的醋酸乙酯和正丁醇萃取部位分离并鉴定了 12 个化合物, 分别为异鼠李素 (1)、表儿茶素 (2)、黑麦草内酯 (3)、去氢吐叶醇 (4)、香草酸 (5)、丁香酸 (6)、咖啡酸甲酯 (7)、对羟基苯甲酸 (8)、对香豆酸 (9)、木栓醇 (10)、豆甾醇 (11)、 β -谷甾醇 (12)。结论 化合物 3~7、9~12 均为首次从该属植物中分离得到, 其中化合物 3 和 4 为首次从该属植物中分离得到的单萜类化合物。

关键词: 布渣叶; 单萜; 黑麦草内酯; 去氢吐叶醇; 对香豆酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)05-0844-04

Study on chemical constituents of *Microctis Folium*

HU Kua, LI Jun, TU Peng-fei

State Key Laboratory of Natural and Biomimetic Drugs, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Microctis Folium* (the leaves of *Microcos paniculata*). **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by column chromatography on silica gel, Sephadex LH-20, macroporous resin, and preparative HPLC, etc. The structures of compounds were elucidated by spectral analysis, comparing physicochemical properties, and TLC with authentic samples. **Results** Twelve compounds were isolated from the EtOAc and *n*-butanol fractions of *Microctis Folium*, and identified as isorhamnetin (1), epicatechin (2), loliolide (3), (+)-dehydrovomifoliol (4), vanillic acid (5), syringic acid (6), methyl caffeate (7), *p*-hydroxybenzoic acid (8), *p*-coumaric acid (9), friedelinol (10), stigmasterol (11), and β -sitosterol (12). **Conclusion** Compounds 3—7 and 9—12 are isolated from the plants in *Microctis* L. for the first time. Compounds 3 and 4 are firstly reported monoterpenes in this genus.

Key words: *Microcos paniculata* L.; monoterpenes; loliolide; dehydrovomifoliol; *p*-coumaric acid

布渣叶 *Microctis Folium* 为椴树科 (Tiliaceae) 破布叶属植物破布叶 *Microcos paniculata* L. 的干燥叶^[1], 别名蓑衣子, 破布叶、麻布叶、烂布渣、布包木、破布树、解宝叶^[2], 盛产于我国南方, 特别是广东、广西地区, 药用历史悠久。布渣叶被《中国药典》2010 年版收录^[3]。布渣叶以叶入药, 具有清热解毒、消食化积的功效^[4], 其味酸, 性平, 无毒。在民间被广泛用于治疗感冒、咽喉痛、食滞腹胀、黄疸、蜈蚣咬伤等病症^[4]。布渣叶也是著名凉茶“王老吉”的主要配方材料。近年来报道, 布渣叶中主要含有黄酮类^[5-6]和生物碱类^[7]成分, 而对其他类成分研究较少。为了深入研究布渣叶中的其他成分, 本课题采用多种色谱技术, 分离得到 12 个化合物, 分别鉴

定为异鼠李素 (isorhamnetin, 1)、表儿茶素 (epicatechin, 2)、黑麦草内酯 (loliolide, 3)、去氢吐叶醇 [(+)-dehydrovomifoliol, 4]、香草酸 (vanillic acid, 5)、丁香酸 (syringic acid, 6)、咖啡酸甲酯 (methyl caffeate, 7)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxybenzoic acid, 8)、对香豆酸 (*p*-coumaric acid, 9)、木栓醇 (friedelinol, 10)、豆甾醇 (stigmasterol, 11)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, 12)。除化合物 1、2、8 外, 其余均为首次从该属植物中分离得到, 其中化合物 3 和 4 为首次从该属植物中分离得到的单萜类化合物。

1 仪器与材料

Dionex Ultimate 3000 高效液相色谱仪为美国 Dionex 公司产品; Trace GC-MS 质谱仪为 Thermo

收稿日期: 2011-12-27

基金项目: “十一五”国家重大新药创制专项滚动课题: 中药质量标准研究和信息化体系建设平台 (2009ZX09308-004)

作者简介: 胡 婷 (1987—), 女, 江西萍乡人, 在读硕士研究生, 研究方向为天然药物化学与药物分析。

Tel: 18901267587 E-mail: sweetyhukua@sina.com

*通讯作者 李 军 Tel: (010)82805103 E-mail: lijun@bjmu.edu.cn

屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@vip.163.com

网络出版时间: 2012-03-29 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120329.1601.002.html>

Finnigan 公司产品, Agilent 6320 Ion Trap LC-MS 质谱仪为美国 Agilent 公司产品; Varian Inova—500 型核磁共振仪为美国 Varian 公司产品; 半制备色谱柱 Agilent Eclipse XDB-C₁₈ (250 mm×9.4 mm, 5 μm) 为美国 Agilent 公司产品。柱色谱所用 Sephadex LH-20 为 Pharmacia Biotech 产品; 柱色谱硅胶(100~200, 200~300 目) 及薄层色谱硅胶 H 和 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品; HPLC 用色谱甲醇为天津市西华特种试剂厂产品, 色谱乙腈为天津市彪仕奇科技发展公司产品; 提取、分离所用试剂均为分析纯, 为北京化工厂产品。

布渣叶药材由广州王老吉药业股份有限公司提供, 经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为椴树科破布叶属植物破布叶 *Microcos paniculata* L. 的干燥叶, 标本(MP-WLJ) 存放于北京大学中医药现代研究中心标本室。

2 提取与分离

布渣叶 20 kg, 依次用 10、8、8 倍量的 95% 乙醇加热回流提取 2、1.5、1 h, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏约 1 500 g; 药渣再用 8、6、6 倍量的 50% 乙醇加热回流提取 2、1.5、1 h, 合并提取液, 浓缩得浸膏约 1 900 g; 合并两次浸膏, 取少量留样, 其余浸膏待挥至无醇味后混悬于水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 分别回收溶剂后得醋酸乙酯萃取部位约 330 g, 正丁醇萃取部位约 510 g。

醋酸乙酯浸膏 320 g, 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 得到 6 个部分 Fr. A~F。Fr. A 经硅胶柱色谱梯度洗脱得化合物 10; Fr. B 经硅胶柱色谱分离得化合物 11; Fr. C 经硅胶柱及 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得化合物 12; Fr. E 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮洗脱得 9 个流分 Fr. Ea~Ei, 其中 Fr. Ee 经反复硅胶柱、Sephadex LH-20 柱及制备液相色谱分离得化合物 3、4; Fr. Ei 经 Sephadex LH-20 柱分离及制备液相色谱纯化得化合物 2; Fr. Eg 析出沉淀, 经反复洗涤得化合物 1。

正丁醇浸膏 500 g, 经大孔树脂(AB-8), 10%、50%、70%、95% 乙醇梯度洗脱, 富集 50% 乙醇洗脱部位约 340 g, 经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱得 10 个流分 Fr. A~J, 其中 Fr. C 经反复硅胶柱及 Sephadex LH-20 柱色谱分离, 最后经制备液相色谱纯化得化合物 5~9。

3 结构鉴定

化合物 1: 黄色结晶(甲醇), 硫酸乙醇显黄色。

ESI-MS m/z : 315 $[M-H]^-$, 分子式为 C₁₆H₁₂O₇。

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.46 (1H, s, 5-OH), 10.74 (1H, s, 7-OH), 9.71 (1H, s, 4'-OH), 9.39 (1H, s, 3'-OH), 7.76 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.69 (1H, dd, J = 2.0, 8.5 Hz, H-6'), 6.94 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.47 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.20 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 3.84 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 175.9 (C-4), 163.9 (C-7), 160.7 (C-5), 156.1 (C-9), 148.8 (C-3'), 147.3 (C-2), 146.6 (C-4'), 135.8 (C-3), 122.0 (C-1'), 121.7 (C-6'), 115.5 (C-5'), 111.8 (C-2'), 103.0 (C-10), 98.2 (C-6), 93.6 (C-8), 55.8 (-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 1 为异鼠李素。

化合物 2: 橘红色结晶(甲醇), 硫酸乙醇显橘红色。ESI-MS m/z : 291.6 $[M-H]^-$, 315.3 $[M+Na]^+$, 分子式为 C₁₅H₁₄O₆。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.98 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2'), 6.80 (1H, dd, J = 1.5, 8.0 Hz, H-6'), 6.76 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 5.94 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 5.92 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 4.82 (1H, s, H-2), 4.18 (1H, m, H-3), 2.86 (1H, dd, J = 4.5, 17.0 Hz, H-4a), 2.74 (1H, dd, J = 3.0, 16.5 Hz, H-4b); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 158.1 (C-9), 157.8 (C-5), 157.4 (C-7), 146.1 (C-3'), 145.9 (C-4'), 132.4 (C-1'), 119.5 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.5 (C-2'), 100.2 (C-10), 96.5 (C-6), 96.0 (C-8), 80.0 (C-2), 67.6 (C-3), 29.4 (C-4)。波谱数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 2 为表儿茶素。

化合物 3: 白色结晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 5.70 (1H, s, H-7), 4.34 (1H, m, H-3), 2.47 (1H, ddd, J = 2.5, 5.0, 14.0 Hz, H-4a), 1.99 (1H, ddd, J = 2.5, 5.0, 14.0 Hz, H-2a), 1.79 (3H, s, H-11), 1.79 (1H, dd, J = 4.0, 13.5 Hz, H-4b), 1.54 (1H, dd, J = 4.0, 13.5 Hz, H-2b), 1.48 (3H, s, H-9), 1.28 (3H, s, H-10); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 182.5 (C-8), 171.9 (C-6), 112.9 (C-7), 86.7 (C-5), 66.8 (C-3), 47.3 (C-4), 45.6 (C-2), 35.9 (C-1), 30.6 (C-11), 27.0 (C-9), 26.5 (C-10)。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 3 为黑麦草内酯。

化合物 4: 白色结晶(甲醇)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 6.99 (1H, d, J = 15.5 Hz, H-7), 6.44 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 5.94 (1H, m, H-4), 4.59 (1H, brs, -OH), 2.60 (1H, d, J = 17.0 Hz, H-2a), 2.28 (1H, d, J = 16.5 Hz, H-2b), 2.31 (3H, s, H-10), 1.90 (3H, d, J = 1.5 Hz, H-13), 1.06 (3H, s, H-11), 1.02 (3H, s, H-12); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 201.0 (C-3), 200.7

(C-9), 164.9 (C-5), 148.5 (C-7), 131.8 (C-8), 128.2 (C-4), 80.2 (C-6), 50.7 (C-2), 42.8 (C-1), 27.8 (C-10), 24.9 (C-13), 23.7 (C-12), 19.3 (C-11)。以上波谱数据与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为去氢吐叶醇。

化合物 **5**: 白色晶体 (甲醇), 硫酸乙醇显粉红色。EI-MS m/z : 168 $[M]^+$, 153 (83), 125 (23), 分子式为 $C_8H_7O_4$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.56 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 7.55 (1H, dd, $J = 2.0, 6.0$ Hz, H-6), 6.84 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-5), 3.89 (1H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.4 (C=O), 152.7 (C-4), 148.8 (C-3), 125.4 (C-1), 123.5 (C-6), 116.0 (C-2), 114.0 (C-5), 56.5 ($-OCH_3$)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为香草酸。

化合物 **6**: 白色晶体 (甲醇), 硫酸乙醇显粉色。ESI-MS m/z : 221 $[M+Na]^+$, 197 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.33 (2H, s, H-2, 6), 3.88 (3H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 170.3 (C=O), 149.0 (C-3, 5), 141.8 (C-4), 122.4 (C-1), 108.5 (C-2, 6), 57.0 ($-OCH_3$)。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为丁香酸。

化合物 **7**: 白色晶体 (甲醇), 硫酸乙醇显粉红色。ESI-MS m/z : 217 $[M+Na]^+$, 193 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_{10}O_5$ 。 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.59 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.18 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.06 (1H, dd, $J = 1.5, 8.0$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.31 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-8), 3.89 (3H, s, $-OCH_3$); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 171.1 (C=O), 150.7 (C-4), 149.4 (C-3), 147.0 (C-7), 128.0 (C-1), 124.1 (C-5), 116.6 (C-2), 116.2 (C-6), 111.9 (C-8), 56.6 (OCH_3)。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **7** 为咖啡酸甲酯。

化合物 **8**: 白色晶体 (甲醇), 硫酸乙醇显粉红色。ESI-MS m/z : 137 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_7H_6O_3$ 。其 1H -NMR 数据与文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **8** 为对羟基苯甲酸。

化合物 **9**: 白色晶体 (甲醇), 硫酸乙醇显粉红色。ESI-MS m/z : 187 $[M+Na]^+$, 163 $[M-H]^-$, 分子式为 $C_9H_8O_3$ 。其 1H -NMR 数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **9** 为对香豆酸。

化合物 **10**: 白色晶体 (氯仿), 硫酸乙醇显紫红色。 1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 3.74 (3H, brs, H-3), 1.18 (3H, s), 1.01 (3H, s), 1.00 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.92

(3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-23); ^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 72.7 (C-3), 61.3 (C-10), 53.2 (C-8), 49.1 (C-4), 42.8 (C-18), 41.7 (C-6), 39.6 (C-22), 39.2 (C-5), 38.3 (C-14), 37.8 (C-13), 37.1 (C-9), 36.0 (C-2), 35.5 (C-16), 35.3 (C-11), 35.2 (C-19), 35.0 (C-30), 32.8 (C-21), 32.3 (C-15), 32.0 (C-28), 31.8 (C-29), 30.6 (C-12), 30.0 (C-17), 28.1 (C-20), 20.1 (C-27), 18.6 (C-26), 18.2 (C-25), 17.5 (C-7), 16.3 (C-24), 15.8 (C-1), 11.6 (C-23)。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **10** 为木栓醇。

化合物 **11**: 白色针晶 (氯仿), 硫酸乙醇溶液呈紫红色, 经与豆甾醇对照品共薄层 (3 个展开系统), TLC 结果完全一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **11** 为豆甾醇。

化合物 **12**: 白色针晶 (氯仿), 硫酸乙醇溶液显紫红色, 经与 β -谷甾醇对照品共薄层 (3 个展开系统), TLC 结果完全一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **12** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 稽 含. 生草药性备要 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999.
- [2] 中国医学科学院药用植物资源开发研究所, 中国医学科学院药物研究所. 中药志 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1994.
- [3] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [4] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1986.
- [5] 杨 茵, 李硕果, 叶文才, 等. 布渣叶的化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(11): 2790-2792.
- [6] 冯世秀, 刘梅芳, 魏孝义, 等. 布渣叶中三萜和黄酮类成分的研究 [J]. 热带亚热带植物学报, 2008, 16(1): 51-56.
- [7] 罗集鹏, 张丽萍, 杨世林, 等. 布渣叶的生物碱类成分研究 [J]. 药学学报, 2009, 44(2): 150-153.
- [8] Jun J K, Noritsugu M. New loliolide derivatives from the brown alga *Undaria pinnatifida* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65: 57-58.
- [9] 彭 冰, 何春年, 许利嘉, 等. 三白草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2010, 41(12): 1950-1952.
- [10] 王晓梅, 张 倩, 热娜·卡斯木, 等. 锁阳全草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(3): 458-460.
- [11] 张爱军, 任凤霞, 赵毅民, 等. 藏药独一味化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2011, 46(2): 102-104.
- [12] 陈玉琪, 苏 娟, 沈云亨, 等. 丝毛瑞香化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 516-518.
- [13] 杨 涛, 刘红娟, 程雪梅, 等. 刺山柑茎和叶的化学成分研究 [J]. 西北药学杂志, 2011, 26(1): 16-18.
- [14] Ya Q K, Lu W J, Chen J Y, et al. Chemical constituent of active fraction from *Ficus microcarpr* L. [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2010, 22: 995-997.